

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 6 - 7 2 8 2 6

(43) 【公開日】 平成 6 年 (1994) 3 月 15 日

(54) 【発明の名称】 油中水型化粧料

(51) 【国際特許分類第5版】

A61K 7/00 N 9164-4C

J 9164-4C

W 9164-4C

7/48 9051-4C

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願平 4 - 2 2 8 7 5 3

(22) 【出願日】 平成 4 年 (1992) 8 月 27 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 1 4 5 8 6 2

【氏名又は名称】 株式会社コーセー

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 3 丁目 6 番 2 号

(72) 【発明者】

【氏名】 中林 治郎

【住所又は居所】 東京都北区栄町 4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー 研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 栗林 さつき

【住所又は居所】 東京都北区栄町 4 8 番 1 8 号 株式会社コ

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-72826

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) March 15 day

(54) [Title of Invention] WATER-IN-OIL TYPE COSMETIC

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

A61K 7/00 N 9164-4C

J 9164-4C

W 9164-4C

7/48 9051-4C

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【全頁数】 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4-228753

(22) [Application Date] 1992 (1992) August 27 day

(71) [Applicant]

【Applicant Code】 000145862

【Name】 KOSE CORPORATION (DN 69-054-3525)

【Address】 Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 3-6-2

(72) [Inventor]

【Name】 Nakabayashi Jiro

【Address】 Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 Kose Corporation (DN 69-054-3525) research laboratory

(72) [Inventor]

【Name】 Kurabayashi Satsuki

【Address】 Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 Kose Cor

セー研究所内

## (72) [発明者]

名] 田中 洋一郎

居所] 東京都北区栄町48番18号 株式会社コ  
所内

## 〔長約〕

【構成】 下記成分 (a) 並びに (b) ; (a) ペースト状シリコーン組成物を含有する油相成分、

(b) ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム及び酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体から選ばれる一種又は二種以上を含有する水相成分、を含有する油中水型化粧料。

【効果】 優れた使用感を損なうことなく、顯著に向上した経時安定性を有する。

## 〔特許請求の範囲〕

【請求項 1】 下記成分 (a) 並びに (b) ; (a) ペースト状シリコーン組成物を含有する油相成分、

(b) ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム及び酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体から選ばれる一種又は二種以上を含有する水相成分、を含有することを特徴とする油中水型化粧料。

## 〔発明の詳細な説明〕

## 〔0001〕

【産業上の利用分野】 本発明は、油中水型化粧料に関し、さらに詳しくは優れた使用感をもたらすとともに経時安定性の著しく向上した油中水型化粧料に関する。

## 〔0002〕

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、油中

poration (DN 69-054-3525) research laboratory

## (72) [Inventor]

[Name] Tanaka Yoichiro

[Address] Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 Kose Corporation (DN 69-054-3525) research laboratory

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

## (57) [Abstract]

【Constitution】 Below-mentioned component (a) and (b); (a) oil phase component which contains paste silicone composition,

(B) Aqueous phase component which contains one, two or more kinds which is chosen from polyethylene glycol, the polyvinyl pyrrolidone, carboxyvinyl polymer, poly vinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, sodium polyacrylate and ethylene oxide \* propylene oxide block copolymer, the water-in-oil type cosmetic which is contained.

【Effect(s)] Without impairing feel in use which is superior, it possesses stability over time which improves remarkably.

## [Claim(s)]

【Claim 1】 Below-mentioned component (a) and (b); (a). oil phase component which contains paste silicone composition,

(B) Aqueous phase component which contains one, two or more kinds which is chosen from polyethylene glycol, the polyvinyl pyrrolidone, carboxyvinyl polymer, poly vinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, sodium polyacrylate and ethylene oxide \* propylene oxide block copolymer, the water-in-oil type cosmetic which designates that it contains as feature.

## [Description of the Invention]

## [0001]

【Field of Industrial Application】 As for this invention, furthermore as for details as feel in use which is superior is brought it regards water-in-oil type cosmetic where stability over time improves considerably in regard to water-in-oil type cosmetic.

## [0002]

【Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention】 Rece

水型乳化組成物においては、さっぱりとしてべたつきが少なく、撥水性の良いものを得るために、油剤としてシリコーン油が使用されている。また、このような乳化組成物を調製する際に、通常、乳化剤としては、シリコーン油との相溶性が良い親油性のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤が汎用されている。一方、本出願人は、先に、油相成分中に、部分架橋型オルガノポリシロキサン重合物と低粘度シリコーン油とからなるシリコーンゲル組成物を含有し、乳化剤としてポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤を用いる経時安定性及び使用感に優れた油中水型乳化組成物を得ることに成功した（特開平3-79669号）。

【0003】しかし、上記油剤と乳化剤とを組合せた場合には、良好な使用感を得るべく多量の水分を配合するとしばしば経時安定性を損なうこととなる。また、ポリオキシアルキレン基を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンと脂肪族不飽和基を含有するオルガノポリシロキサンとの混合物又はオルガノハイドロジエンポリシロキサンと脂肪族不飽和基を含有するポリオキシアルキレンとの混合物を低粘度シリコーン油及び／又は多価アルコールの存在又は不存在下に付加重合させてシリコーン重合体となし、その重合体をシリコーン油と剪断力下で混練処理して得られるペースト状シリコーン組成物を油剤として使用した場合でも、優れた使用感は得られるものの経時安定性の点で満足のいくものは未だ得られていない。

【0004】そこで、良好な使用感を与えるとともに、経時安定性にも優れる油中水型化粧料の開発が望まれていた。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる実情に鑑み鋭意検討した結果、後述するペースト状シリコーン組成物を含有する油相成分と特定の水溶性高分子を含有する水相成分を含む油中水型化粧料が、良好な使用感と経時安定性とをもたらすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、下記成分（a）並びに（b）；

（a）ペースト状シリコーン組成物を含有する油相成分、

（b）ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、カ

ntly, regarding water-in-oil type emulsified composition, refreshing, tackiness is little, the silicone oil is used in order to obtain those where water repellency is good, as the oil. In addition, when manufacturing this kind of emulsified composition, polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant of the lipophilic where compatibility of silicone oil is good usually, as the emulsifier, is widely used. On one hand, this applicant, first, in oil phase component, contained silicone gel composition which consists of partially crosslinked organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil, succeeded in obtaining the water-in-oil type emulsified composition which is superior in stability over time and feel in use which use polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant as emulsifier (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-79669 number).

[0003] But, when it combines with above-mentioned oil and emulsifier, in order that good feel in use is obtained, when water of large amount is combined, it means with often to impair stability over time. In addition, Of organo hydrogen polysiloxane and contains aliphatic unsaturated group addition polymerization doing of organopolysiloxane which of blend contains polyoxyalkylene group or blend of organo hydrogen polysiloxane and the polyoxyalkylene which contains aliphatic unsaturated group under presence or absence of low viscosity silicone oil and/or polyhydric alcohol silicone polymer to form, kneading doing its polymer under silicone oil and shear stress, as for the feel in use which is superior as for those which it is satisfied in the point of stability over time of those which are acquired it is not acquired yet even with when you use paste silicone composition which is acquired as oil.

[0004] Then, as good feel in use is given, development of water-in-oil type cosmetic which is superior even in stability over time was desired.

#### 【0005】

【Means to Solve the Problems】 You considered these inventors, to this actual condition and result of the diligent investigation, water-in-oil type cosmetic which includes oil phase component which contains paste silicone composition which it mentions later and aqueous phase component which contains specific water soluble polymer, discovered fact that it brings with good feel in use and the stability over time, this invention reached to completion.

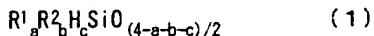
[0006] As for namely, this invention, below-mentioned component (a) and (b);

(A) Oil phase component which contains paste silicone composition,

(B) Aqueous phase component which contains one, two or more

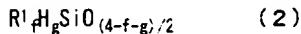
ルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム及び酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体から選ばれる一種又は二種以上を含有する水相成分、を含有することを特徴とする油中水型化粧料を提供するものである。

【0007】本発明に使用される成分（a）中のペースト状シリコーン組成物は、下記一般式（1）、



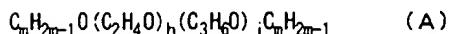
〔式中、R<sup>1</sup>は同種又は異種の炭素数1～18の非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン化炭化水素基、R<sup>2</sup>は一般式C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>d</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>e</sub>R<sup>3</sup>

〔ここにR<sup>3</sup>は水素原子又は炭素数1～10の飽和脂肪族炭化水素基もしくは-(CO)-R<sup>5</sup>（R<sup>5</sup>は炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基）で示される基、dは2～200の整数、eは0～200の整数、d+eは3～200の整数、nは2～6をそれぞれ示す〕で示されるポリオキシアルキレン基、aは1.0≤a≤2.5、bは0.001≤b≤1.0、cは0.001≤c≤1.0をそれぞれ示す〕で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び／又は一般式（2）、

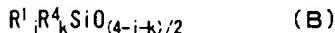


〔式中、R<sup>1</sup>は上記と同じ、fは1.0≤f≤3.0、gは0.001≤g≤1.5をそれぞれ示す〕で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、

【0008】一般式（A）、



〔式中、hは2～200の整数、iは0～200の整数、h+iは3～200の整数、mは2～6をそれぞれ示す〕で表わされるポリオキシアルキレン及び／又は一般式（B）、



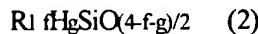
〔式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ、R<sup>4</sup>は末端に脂肪族不飽和基を有する炭素数2～10の1価炭化水素基、jは1.0≤j≤3.0、kは0.001≤k≤1.5をそれぞれ示す〕で表わされるオルガノポリシロキサンとの組合せにおいて、上記一般式（1）及び／又は一般式（A）で表わされる成分を必須成分とする合計量100重量部の組成物を、25℃における粘度が100cS以下である低粘度のシリコーン油及び／又

e kinds which is chosen from polyethylene glycol, the polyvinyl pyrrolidone, carboxyvinyl polymer, poly vinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, sodium polyacrylate and ethylene oxide \* propylene oxide block copolymer, it is something which offers water-in-oil type cosmetic which designates that it contains a feature.

【0007】As for paste silicone composition in component (a) which is used for this invention, the below-mentioned General Formula (1),

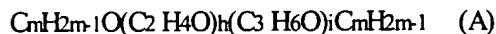


In { Formula, as for R<sup>1</sup> alkyl group of carbon number 1 to 18 unsubstituted or substituted of same kind or different kind, as for aryl group, aralkyl group or halogenated hydrocarbon group and R<sup>2</sup> General Formula C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>d</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>e</sub>R<sup>3</sup> (as for R<sup>3</sup> as for group, and d which are shown with the hydrogen atom or carbon number 1 to 10 saturated aliphatic hydrocarbon group or -(CO)-R<sup>5</sup> (As for R<sup>5</sup> carbon number 1 to 5 saturated aliphatic hydrocarbon group) integer of 2 to 200, as for the integer of 0 to 200, as for d+e integer of 3 to 200, as for n 2 to 6 is shown respectively here. ) With as for polyoxyalkylene group and a which are shown as for 1.0 a 2.5 and b as for 0.001 b 1.0 and c 0.001 c 1.0 is shown respectively } with organo hydrogen polysiloxane and/or General Formula (2) which is displayed,

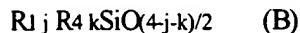


Organohydrogen polysiloxane which is displayed with (In Formula, as for R<sup>1</sup> same as description above, as for the f as for 1.0 f 3.0 and g 0.001 g 1.5 is shown respectively. ) and,

【0008】General Formula (A),



Polyoxyalkylene and/or General Formula (B) which is displayed with (In Formula, as for h integer of 2 to 200, as for the integer of 0 to 200, as for h+i integer of 3 to 200, as for m 2 to 6 is shown respectively. ),

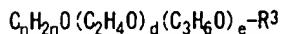


Addition polymerization doing under presence or absence of silicone oil and/or polyhydric alcohol 3 to 200 parts by weight of low viscosity where the viscosity in composition of total amount 100 parts by weight which designates component which is displayed with above-mentioned General Formula (1) and/or General Formula (A) at time of combining with the organopolysiloxane which is displayed with (In Formula, as for

は多価アルコール3～200重量部の存在又は不存在下に付加重合させて得られるシリコーン重合体100重量部と低粘度シリコーン油5～1,000重量部とを剪断力下で混練して得られるものを指称する。

【0009】本発明に使用のペースト状シリコーン組成物を構成する上記シリコーン重合体は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物とを25°Cにおける粘度が100cS以下であるシリコーン油及び/又は多価アルコールの存在又は不存在下で付加重合させたものであるが、オルガノハイドロジェンポリシロキサン及び脂肪族不飽和基含有化合物の少なくとも一方がポリオキシアルキレン基を含有することを要する。

【0010】オルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物との組合せとしては、例えば、まず一方がポリオキシアルキレン基を含有する上記一般式(1)で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、R<sup>1</sup>がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基などから選択される同一又は異種の炭素数1～18の非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン化炭化水素基、R<sup>2</sup>が前記一般式



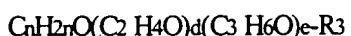
で表わされ、かつR<sup>3</sup>が水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの炭素数1～10の飽和脂肪族炭化水素基もしくは式-(CO)-R<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>は炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基)、dが2～200の整数、eが0～200の整数、d+eは3～200の整数、さらにnが2～6をそれぞれ示すものが挙げられる。さらに、得られた重合体をシリコーン油と剪断力下で混練処理して得られたペースト状組成物に水を十分に分散させるためにはd/e≥1であることがほしい。

【0011】aは、1.0未満では得られた重合体がシリコーン油に対して十分に膨潤せず、2.5より大きいと得られる重合体をシリコーン油と剪断力下で混練処理して得られる

R<sup>1</sup> same to description above, as for the R<sup>4</sup> as for carbon number 2 to 10 monovalent hydrocarbon group and j which possess aliphatic unsaturated group in the end as for 1.0 j 3.0 and k 0.001 k 1.5 is shown respectively. ), as essential component, 25 °C is the 100 cs or less kneading with silicone polymer 100 parts by weight and low viscosity silicone oil 5 to 1,000 parts by weight which are acquired under shear stress, finger it names those which are acquired.

【0009】As for above-mentioned silicone polymer which forms paste silicone composition of use in the this invention, it is something which addition polymerization is done under presence or absence of the silicone oil and/or polyhydric alcohol where viscosity in with organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound 25 °C is the 100 cs or less, but fact that at least one of organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound contains the polyoxyalkylene group is required.

【0010】As combination with organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound, Being a organo hydrogen polysiloxane which is displayed with above-mentioned General Formula (1) which the for example first one side contains polyoxyalkylene group, being alkyl group of carbon number 1 to 18 unsubstituted or substituted of same or different kind which is selected from chloromethyl group and trifluoropropyl group etc which substitute one part or all of hydrogen atom which the R<sup>1</sup> has connected to carbon atom of methyl group, ethyl group, propyl group, the butyl group or other alkyl group, phenyl group, tolyl group or other aryl group, benzyl group, phenethyl group or other aralkyl group or these bases with halogen atom, aryl group, aralkyl group or halogenated hydrocarbon group and R<sup>2</sup> the aforementioned General Formula



So it is displayed, at same time R<sup>3</sup> hydrogen atom or methyl group, ethyl group, the propyl group, butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group or other carbon number 1 to 10 saturated aliphatic hydrocarbon group or the type -(CO)-R<sup>5</sup> (As for R<sup>5</sup> carbon number 1 to 5 saturated aliphatic hydrocarbon group), d integer of 2 to 200, integer of the 0 to 200, as for d+e integer of 3 to 200, furthermore those where n shows 2 to 6 respectively it can list e. Furthermore, kneading doing polymer which is acquired under silicone oil and shear stress, in order to disperse water to the fully in paste composition which it acquires, it is desirable to be a d/e 1.

【0011】As for a, Under 1.0 polymer which is acquired vis-a-vis silicone oil in the fully swelling not to do, When it is larger than 2.5, kneading doing polymer which is acquired under silicone oil

ペースト状組成物に水分を十分に分散させることができないので  $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、好ましくは  $1.0 \sim 2.0$  とし、 $b$  は  $0.001$  未満では得られる重合体をシリコーン油と剪断力下で混練処理して得たペースト状組成物に水が十分に分散せず、 $1.0$  より大きいと得られる重合体のシリコーン油への膨潤性が十分でなくなるので  $0.001 \leq b \leq 1.0$ 、好ましくは  $0.005 \sim 1.0$  とし、さらに  $c$  が、 $0.001$  未満では付加重合により得られる重合体において 3 次元構造体の形成が困難となるため、シリコーン油が増粘性に乏しいものとなり、 $1.0$  より大きいと付加重合により形成される 3 次元構造体の架橋密度が高くなりすぎるため、シリコーン油を安定に保持することができないので  $0.001 \leq c \leq 1.0$ 、好ましくは  $0.005 \sim 1.0$  とする。

【0012】上記一般式（1）で表わされるオルガノハイドロジエンポリシロキサンと組合わされるものとしては前記一般式（B）で表わされるオルガノポリシロキサンであって、 $R^1$  は前記と同じ、 $R^4$  は末端にビニル基、アリル基などのような脂肪族不飽和基を有する炭素数が  $2 \sim 10$  の 1 価炭化水素基であり、 $j$  は  $1.0$  未満では付加重合により形成される 3 次元構造体の架橋密度が高くなりすぎてシリコーン油を安定に保持する重合体が得られず、 $3.0$  より大きいと付加重合により得られる重合体中における 3 次元構造体の形成が不十分となり、シリコーン油が増粘性に乏しいものとなるので  $1.0 \leq j \leq 3.0$ 、好ましくは  $1.0 \sim 2.5$  とし、 $k$  は、 $0.001$  未満であると目的とする重合体中における 3 次元構造体の形成が困難となるためシリコーン油が増粘性に乏しいものとなり、 $1.5$  より大きいと付加重合により形成される 3 次元構造体の架橋密度が高くなりすぎるため、シリコーン油を安定に保持することができる重合体を得ることができなくなるので  $0.001 \leq k \leq 1.5$ 、好ましくは  $0.005 \sim 1.0$  とする脂肪族不飽和基を含有するものが挙げられる。この一般式（1）で表わされるオルガノハイドロジエンポリシロキサンと一般式（B）で表わされるオルガノポリシロキサンとの混合物を以下混合物-I と略記する。

【0013】また、一般式（1）で表わされるオルガノハイドロジエンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物との他の組合せとしては、例えば一般式（2）で表わされるオルガノハイドロジエンポリシロキサンであって、 $R^1$  が前記と同じで、 $f$  は  $1.0$  未満では得られた重合体のシリコーン油への膨潤性が十分に得られず、 $3.0$  より大きいと付加重合

and shear stress, because it is not possible to disperse water to fully in paste composition which is acquired the  $1.0 \sim 2.5$ , preferably  $1.0$  to  $2.0$  to do, Water does not disperse  $b$  to fully in paste composition which under  $0.001$  kneading does polymer which is acquired under the silicone oil and shear stress and acquires, When it is larger than  $1.0$ , swellable to silicone oil of polymer which is acquired because it becomes not to be a fully  $0.001$   $b$   $1.0$ , preferably  $0.005$  to  $1.0$  to do, Furthermore  $c$ , Because under  $0.001$  because formation of 3-dimensional structure becomes difficult in polymer which is acquired by addition polymerization, to becomes something where silicone oil is lacking in viscosity increasing property, when it is larger than  $1.0$ , crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becomes too high, because it cannot keep silicone oil in stability, it makes  $0.001$   $c$   $1.0$  and preferably  $0.005$  to  $1.0$ .

【0012】Being a organopolysiloxane which is displayed with aforementioned General Formula (B) the organo hydrogen polysiloxane and group which are displayed with above-mentioned General Formula (1) as it can be brought together being, As for  $R^1$  description above same, As for  $R^4$  in end vinyl group, carbon number which possesses allyl group or other aliphatic unsaturated group being monovalent hydrocarbon group of  $2$  to  $10$ , to be, As for  $j$  polymer where under  $1.0$  crosslink density of the 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becomes too high and keeps the silicone oil in stability is acquired, When it is larger than  $3.0$ , formation of 3-dimensional structure in the polymer which is acquired by addition polymerization with insufficient to become, Because it becomes something where silicone oil is lacking in viscosity increasing property the  $1.0$   $j$   $3.0$ , preferably  $1.0$  to  $2.5$  to do, As for  $k$ , When it is under  $0.001$ , because formation of 3-dimensional structure in the polymer which is made objective becomes difficult with something where the silicone oil is lacking in viscosity increasing property to become, When it is larger than  $1.5$ , because crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becomes too high, because it cannot acquire the polymer which can keep silicone oil in stability and becomes you can list those which contain aliphatic unsaturated group which is made  $0.001$   $k$   $1.5$  and preferably  $0.005$  to  $1.0$ . blend of organopolysiloxane which is displayed with organo hydrogen polysiloxane and General Formula (B) which are displayed with this General Formula (1) is briefly described or lessblend -I.

【0013】In addition, As other combination organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound which are displayed with the General Formula (1) with, Being a organo hydrogen polysiloxane which is displayed with for example General Formula (2) being,  $R^1$  same as description above being,  $f$  under  $1.0$  swellable to silicone oil of polymer

により得られる重合体中に3次元構造を形成することが困難となるため、シリコーン油が増粘性に乏しいものとなるので $1.0 \leq f \leq 3.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ とし、 $g$ は $0.001$ 未満であると付加重合により得られる重合体中に3次元構造を形成することが困難となるため、シリコーン油が増粘性に乏しいものとなり、 $1.5$ より大きいと付加重合により形成される3次元構造の架橋密度が高くなりすぎて得られる重合体がシリコーン油を安定して保持しなくなるので $0.001 \leq g \leq 1.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 1.0$ とするものと一般式(A)で表わされるポリオキシアルキレンであって、 $h$ は $2 \sim 200$ 、好ましくは $5 \sim 100$ 、 $i$ は $0 \sim 200$ 、好ましくは $0 \sim 100$ であり、得られる重合体に水を十分に分散するために好ましくは $h/i \geq 1$ であり、 $m$ は $2 \sim 6$ 、好ましくは $3 \sim 6$ であるものとの混合物(以下混合物-IIIと略記する)が挙げられる。

【0014】なお、一般式(1)で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと一般式(A)で表わされるポリオキシアルキレンとの組合せ(以下混合物-IIIと略記する)を用いることもできる。

【0015】本発明において、混合物-I、混合物-II又は混合物-IIIを付加重合する際に使用される $25^{\circ}\text{C}$ における粘度が $100\text{cS}$ 以下である低粘度シリコーン油としては、直鎖状又は分枝状のメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、またオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。これらの $25^{\circ}\text{C}$ における粘度は $100\text{cS}$ 以下であればよく、とくに $50\text{cS}$ 以下とすることが好ましい。これらは単独で用いても2種以上の混合物であってもよい。

【0016】多価アルコールとしてはエチレングリコール、 $1,3$ -ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリンなどが例示されるが、これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0017】低粘度シリコーン油及び/又は多価アルコールの量は、上記混合物-I、混合物-II又は混合物-IIIを $100$ 重量部としたとき $3 \sim 200$ 重量部が好ましい。低粘度シリコーン油及び/又は多価アルコールの存在下に付加重合を行うと、これらを含有した重合体が得られるが、このものはこれらの不存在下に付加重合して得られるものに比較して、シリコーン油に対し高い膨潤性を示し、かつ優れた増粘性

which is acquired is acquired by fully, When it is larger than 3.0, to form 3-dimensional structure in polymer which is acquired by addition polymerization it becomes difficult for sake of, Because it becomes something where silicone oil is lacking in viscosity increasing property the 1.0  $\leq f \leq 3.0$ , preferably 1.0 to 2.5 to do, As for  $g$  when it is under 0.001, to form 3-dimensional structure in the polymer which is acquired by addition polymerization it becomes difficult for sake of, With something where silicone oil is lacking in viscosity increasing property to become, When it is larger than 1.5, crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becoming too high, polymer which is acquired stabilizing silicone oil, because it stops keeping, 0.001  $\leq g \leq 1.5$ , Being a polyoxyalkylene which is displayed with thing and General Formula (A) which are made preferably 0.005 to 1.0, as for  $h$  as for 2 to 200, preferably 5 to 100 and the  $i$  it is a 0 to 200 and a preferably 0 to 100, it is a preferably  $h/i \geq 1$  in order to disperse water to fully in polymer which is acquired, as for  $m$  you can list blend (Below blend -II you briefly describe. ) of those which are a 2 to 6 preferably 3 to 6.

【0014】Furthermore, it is possible also to use combination (Below blend -III you briefly describe. ) of the organo hydrogen polysiloxane which is displayed with General Formula (1) and polyoxyalkylene which is displayed with General Formula (A).

【0015】Regarding to this invention, when addition polymerization on doing blend -I, blend -II or the blend -III, methyl polysiloxane of straight chain or branched, methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane and the ethyl phenyl polysiloxane, in addition you can list octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic dimethyl polysiloxane etc as the low viscosity silicone oil where viscosity in  $25^{\circ}\text{C}$  which is used is 100 cS or less. If viscosity in these  $25^{\circ}\text{C}$  should have been 100 cS or less, it is desirable to make especially 50 cS or less. These even when using with alone may be blend of 2 kinds or more.

【0016】Ethylene glycol, 1,3-butylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, glycerine and diglycerin etc are illustrated as polyhydric alcohol, but, these even when using with the alone may jointly use 2 kinds or more.

【0017】As for quantity of low viscosity silicone oil and/or polyhydric alcohol, when above-mentioned blend -I, designating blend -II or blend -III as 100 parts by weight, 3 to 200 parts by weight is desirable. When addition polymerization is done under existing of low viscosity silicone oil and/or polyhydric alcohol, polymer which contains these is acquired, but, this addition polymerization doing under these absence, by comparison with

を示す。

【018】なお、混合物-I、混合物-II又は混合物-I重合は、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体などのような公物触媒又はロジウム化合物触媒の存在下に、室150℃の加温下に反応させて行えばよい。

この場合には必要に応じ有機溶剤を使用しても、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ペントン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、フッ化塩化炭化水素などのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0020】このようにして得られたシリコーン重合体100重量部に、低粘度シリコーン油5～1,000重量部、好みしくは20～500重量部を分散混合したのち、剪断力下で混練処理するとペースト状の均一なシリコーン組成物が得られる。

【0021】シリコーン重合体の量が上記範囲よりも少ないと安定で良好なゲル構造を維持できず、逆に上記範囲を超えると肌上で重さを感じ、使用性、使用感等が悪化するため、好みしくない。

【0022】ここで用いられるシリコーン油は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、またオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状のジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

【0023】かくして得られたペースト状シリコーン組成物は、本発明化粧料の油相成分(a)中に10～90重量% (以下、単に%で示す) 配合される。

【0024】油相成分(a)には、前記ペースト状シリコーン組成物以外に、通常の化粧料用乳化組成物に用いられる油剤を油相の均一性を損なわない範囲で配合することができる。かかる油剤としては、天然動・植物油、合成油等のいずれをも使用できる。具体的には、流動パラフィン、スクワラン等の液状、ペースト状もしくは固形状の炭化水素、ワックス

those which are acquired, shows the high swellable vis-a-vis silicone oil, shows viscosity increasing property which at same time is superior.

【0018】Furthermore, blend -I, blend -II or blend -III addition polymerization, for example chloroplatinic acid, the alcohol-modified chloroplatinic acid or chloroplatinic acid -vinyl siloxane complex or other public knowledge under existing of platinum compound catalyst or rhodium compound catalyst, reacting under heating room temperature or 50 to 150 °C, it should have done.

【0019】In this case it is possible to use organic solvent according to need, the for example methanol, ethanol, 2-propanol, butanol or other aliphatic alcohol, benzene, toluene, the xylene or other aromatic hydrocarbon, n-pentane, n-hexane, cyclohexane or other aliphatic or alicyclic hydrocarbon, dichloromethane, chloroform, the carbon tetrachloride, trichloroethane, trichloroethylene and fluorochlorohydrocarbon or other halogenated hydrocarbon can list.

【0020】When in silicone polymer 100 parts by weight which it acquires in this way, after dispersing mixing low viscosity silicone oil 5 to 1,000 parts by weight and preferably 20 to 500 parts by weight, kneading are done under shear stress the uniform silicone composition of paste is acquired.

【0021】When quantity of silicone polymer when it is little in comparison with above-mentioned range not be able to maintain good gel structure in stability, it exceeds above-mentioned range conversely, you feel weight on the skin, because use property and feel in use etc deteriorate, you are not desirable.

【0022】Silicone oil which is used here may be whichever of straight chain and the branched, for example methyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane and ethyl phenyl polysiloxane, in addition octamethylcyclotetrasiloxane and dimethyl polysiloxane etc of decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic can list. These may be blend of 2 kinds or more even with alone.

【0023】Paste silicone composition which it acquires in this way 10 to 90 wt% (Below, it shows simply with %.) is combined in the oil phase component (a) of this invention cosmetic.

【0024】In oil phase component (a), other than aforementioned paste silicone composition, oil which is used for emulsified composition for conventional cosmetic can be combined in range which does not impair uniformity of oil phase. As this oil, natural animal and plant oils, you can use synthetic oil or other in each case. Concretely, hydrocarbon of liquid paraffin,

、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、グリセライド、シリコーン系油剤等が挙げられる。

【0025】油相成分（a）は、本発明化粧料中に10～9%配合される。10%未満では化粧料を油中水型とすることが難しく、99%を超えると化粧料自体の感触が悪化し、好ましくない。

【0026】また、本発明に使用される水相成分（b）には、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム、酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体から選ばれる一種又は二種以上が含まれる。これらのうち、ポリエチレングリコールが好ましく、とくに分子量400～20,000程度のポリエチレングリコールが好ましい。

【0027】上記成分は、水相成分（b）中に0.1～20%配合することが好ましい。20%を超えて配合すると、べたつきを感じさせるなど使用感が悪化する。

【0028】水相成分は、本発明化粧料中に1～90%配合される。1%未満では水を入れた特徴が出難く、90%を超えると油中水型とすることが難しい。

【0029】本発明の油中水型化粧料には、前記必須成分のほか、通常用いられる水性成分や油性成分、例えば保湿剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美容成分、香料、体质顔料、着色顔料、光輝性顔料、有機粉体、疎水化処理顔料、タール色素などを、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0030】本発明の油中水型化粧料は、ペースト状シリコーン組成物を予め調製して用いる以外は、通常の方法に従って製造でき、化粧料基材等として好適に使用することができる。

### 【0031】

【発明の効果】本発明の油中水型化粧料は、優れた使用感（さっぱり感、しっとり感、のびのよさ等）を損なうことなく、顕著に向上した経時安定性を有するものである。

### 【0032】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが

squalane or other liquid state and paste or solid, you can list wax, higher aliphatic acid, higher alcohol, ester, glyceride and the silicone finish etc.

[0025] Oil phase component (a) 10 to 99 % is combined in this invention cosmetic. When under 10 % it is difficult, exceeds 99 % to designate the cosmetic as water-in-oil type, feel of cosmetic itself deteriorates, is not desirable.

[0026] In addition, one, two or more kinds which is chosen from polyethylene glycol, polyvinyl pyrrolidone, the carboxyvinyl polymer, poly vinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, sodium polyacrylate and ethylene oxide \* propylene oxide block copolymer is included in the aqueous phase component (b) which is used for this invention. Among these, polyethylene glycol is desirable, polyethylene glycol of especially molecular weight 400 to 20,000 extent is desirable.

[0027] As for above-mentioned component, 0.1 to 20 % it is desirable in the aqueous phase component (b) to combine. Exceeding 20 %, when it combines, feels tackiness such as the feel in use deteriorates.

[0028] Aqueous phase component 1 to 90 % is combined in this invention cosmetic. Under 1 % feature which poured water is difficult to appear, when it exceeds 90 %, it is difficult to make water-in-oil type.

[0029] In water-in-oil type cosmetic of this invention, other than aforementioned essential component, the aqueous component and oily component, for example humectant, antiseptic, antioxidant, ultraviolet absorber, the beauty component, fragrance, extender, coloring pigment, lustrous pigment, organic powder, the hydrophobic treatment pigment and tar pigment etc which usually are used, can be combined in range which does not impair effect of this invention.

[0030] Manufacturing paste silicone composition beforehand, other than using, following to the conventional method, be able to produce water-in-oil type cosmetic of this invention, you can use for ideal as cosmetic substrate etc.

### [0031]

[Effects of the Invention] Water-in-oil type cosmetic of this invention without impairing feel in use (Such as good quality of clean feel, soft, moist feel and extension) which is superior, is something which possesses stability over time which improves remarkably.

### [0032]

[Working Example(s)] This invention is explained concretely by

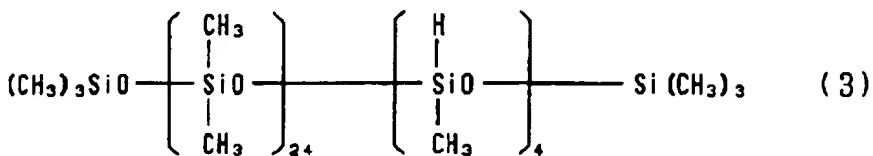
、本発明はこれらに限定されるものではない。まず、以下の参考例1～10に示すように、ペースト状シリコーン組成物を逐次製造した。

## 【0033】参考例1

(イ) 反応器中に平均組成式 (3)

## 【0034】

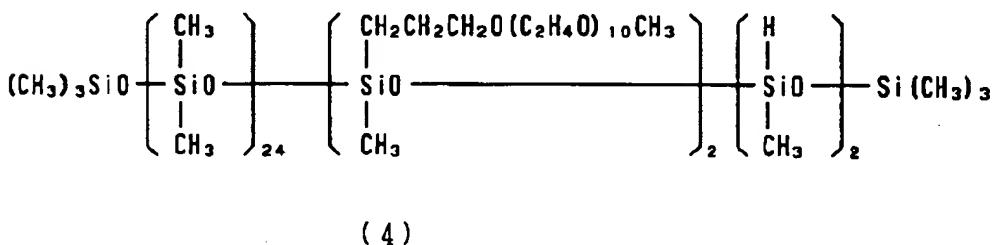
## 【化1】



【0035】で表わされるオルガノハイドロジェンポリシリコン 68 g、エタノール 100 g、平均組成式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$  で表わされるポリオキシアルキレン 32 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70～80°C に維持して 2 時間攪拌したのち、減圧下で溶媒を除去したところ、平均組成式 (4)

## 【0036】

## 【化2】



【0037】で表わされるオルガノハイドロジェンポリシリコンが得られた。

(ロ) 反応器中に、前記(イ)で得たオルガノハイドロジェンポリシリコン 100 g、エタノール 100 g 及び平均組成式 (5)

## 【0038】

elow with Working Example, but this invention is not something which is limited in these. First, as shown in Reference Example 1 to 10 below, paste silicone composition sequential was produced.

## [0033] Reference Example 1

In (jp1) reactor average composition formula (3)

## [0034]

## [Chemical Formula 1]

[0035] So organo hydrogen polysiloxane 68g and ethanol 100 g which are displayed, average composition formula being  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$ , polyoxyalkylene 32g which is displayed, After you insert ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, maintain internal temperature in the 70 to 80 °C and 2 hours agitating, when solvent is removed under the vacuum, average composition formula (4)

## [0036]

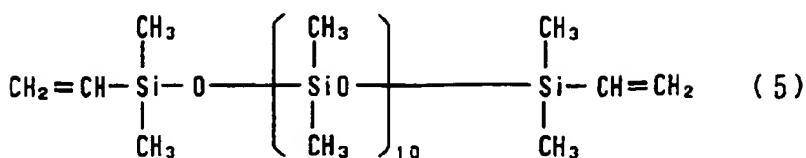
## [Chemical Formula 2]

[0037] So organo hydrogen polysiloxane which is displayed acquired.

In (jp2) reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g, ethanol 100g and average composition formula (5) which are acquired with aforementioned (jp1),

## [0038]

【化3】



【0039】で表わされるジメチルビニルシリル末端封鎖ジメチルポリシロキサン 28.9 g 及び塩化白金酸 3 重量% のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70 ~ 80 °C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、弾力性のある重合体を得た。

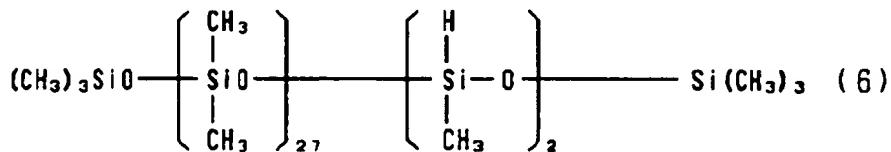
【0040】この重合体 20 重量部と、ジメチルポリシロキサン (粘度 6 cS) 80 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練してシリコーン組成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が 32,000 cP の均一なペースト状組成物であった。

【0041】参考例 2

反応器中に、平均組成式 (6)

【0042】

【化4】



【0043】で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 62 g、平均組成式が  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (7) で表わされるポリオキシアルキレン 23.6 g 及び塩化白金酸 3 重量% のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70 ~ 80 °C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

【0044】得られた重合体 33 重量部と、ジメチルポリシロキサン (粘度 6 cS) 67 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコーン組成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が 24,800 cP の均一なペースト状組成物であった。

【0045】参考例 3

[Chemical Formula 3]

[0039] So dimethyl vinyl silyl end-capped chain dimethyl polysiloxane 28.9g which is displayed and, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer which has elasticity was acquired.

[0040] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing this polymer 20 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 80 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste composition of 32,000 cP.

[0041] Reference Example 2

In reactor, average composition formula (6)

[0042]

[Chemical Formula 4]

[0043] So organo hydrogen polysiloxane 100g and ethanol 62 g which are displayed, average composition formula being  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (7), polyoxyalkylene 23.6g which is displayed and, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate was acquired.

[0044] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing polymer 33 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 67 parts by weight which it acquires, with triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste composition of 24,800 cP.

[0045] Reference Example 3

反応器中に、参考例 1 の (イ) で得た平均組成式 (3) で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 75 g、参考例 2 で使用した平均組成式 (7) で表わされるポリオキシアルキレン 49.4 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70 ~ 80 °C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

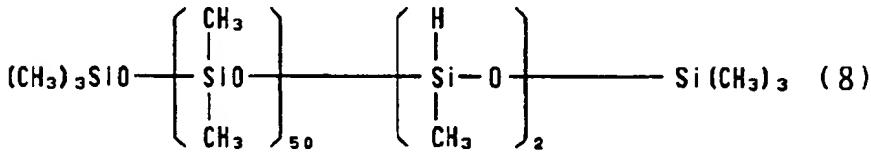
【0046】この重合体 33 重量部と、ジメチルポリシロキサン (粘度 6 cS) 67 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分に混練し、膨潤させてシリコーン組成物を作製した。この組成物は滑らかな感触を有し、粘度が 10,600 cP の均一なペースト状であった。

#### 【0047】参考例 4

反応器中に、平均組成式 (8)

#### 【0048】

#### 【化5】



【0049】で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 57 g、参考例 2 で使用した平均組成式 (7) で表わされるポリオキシアルキレン 13.5 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70 ~ 80 °C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

【0050】この重合体 20 重量部とジメチルポリシロキサン (粘度 6 cS) 80 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコーン組成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が 22,800 cP の均一なペースト状であった。

#### 【0051】参考例 5

反応器中に、参考例 2 で使用した平均組成式 (6) のオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 103 g、参考例 2 で使用した平均組成式 (7) で表わされるポリオキシアルキレン 23.6 g、25 °C における粘度が 6 cS であるジメチルポリシロキサン 82.4 g 及び塩化白金酸 3

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g which is displayed with average composition formula (3) which is acquired with (jp1) of Reference Example 1, ethanol 75g, polyoxyalkylene 49.4g which is displayed with average composition formula (7) which is used with the Reference Example 2, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate was acquired.

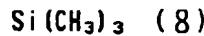
[0046] Under shear stress kneading in fully after dispersing mixing this polymer 33 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 67 parts by weight, with triple roll mill, swelling doing, it produced the silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste of 10,600 cP.

#### [0047] Reference Example 4

In reactor, average composition formula (8)

#### [0048]

#### [Chemical Formula 5]



[0049] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is displayed, ethanol 57g, polyoxyalkylene 13.5g which is displayed with average composition formula (7) which is used with the Reference Example 2, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate was acquired.

[0050] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing this polymer 20 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 80 parts by weight, with triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste of 22,800 cP.

#### [0051] Reference Example 5

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g of average composition formula (6) which is used with Reference Example 2, ethanol 103g, polyoxyalkylene 23.6g which is displayed with average composition formula (7) which is used with the Reference Example 2, dimethyl polysiloxane 82.4g where

重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70~80°Cに維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去したところ、シリコーン重合体が得られた。

[0052] 次いで、このシリコーン重合体100重量部に25°Cにおける粘度が6cSであるジメチルポリシロキサン100重量部を分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコーン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有し、粘度が82,800cPである均一なペースト状組成物であった。

#### [0053] 参考例6

反応器中に、参考例4で使用した平均組成式(8)で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール95g、参考例2で使用した平均組成式(7)のポリオキシアルキレン13.5g、25°Cにおける粘度が5cSであるジメチルポリシロキサン75.7g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、参考例5と同様に処理して重合体を作った。

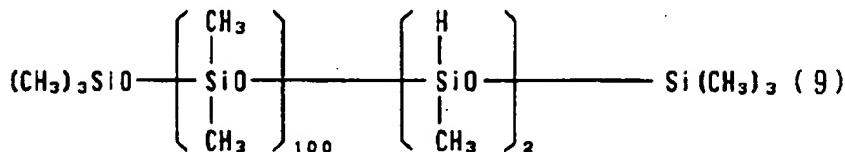
[0054] つぎにこの重合体100重量部とオクタメチルシクロテトラシロキサン200重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤させたシリコーン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が44,000cPの均一なペースト状組成物であった。

#### [0055] 参考例7

反応器中に、平均組成式(9)

#### [0056]

#### [化6]



[0057] で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール74g、平均組成式が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (10)で表わされるポリオキシアルキレン18.5g、25°Cにおける粘度が6cSであるジメチルポリシロキサン29.6g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、参考例5と同様に処理して重合体を作った。

#### [0058] ついで、この重合体100重量部とフェニルト

viscosity in 25 °C is 6 cs, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, when solvent is removed under the vacuum, silicone polymer acquired.

[0052] Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing the dimethyl polysiloxane 100 parts by weight where viscosity in 25 °C in this silicone polymer 100 parts by weight is 6 cs, with the triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. this has smooth feel, it was a uniform paste composition where viscosity is the 82,800 cP.

#### [0053] Reference Example 6

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g which is displayed with average composition formula (8) which is used with Reference Example 4, ethanol 95g, polyoxyalkylene 13.5g of average composition formula (7) which is used with Reference Example 2, dimethyl polysiloxane 75.7g where viscosity in 25 °C is 5 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0054] Fully kneading under shear stress next after dispersing mixing this polymer 100 parts by weight and octamethylcyclotetrasiloxane 200 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition which the swelling is done. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 44,000 cP.

#### [0055] Reference Example 7

In reactor, average composition formula (9)

#### [0056]

#### [Chemical Formula 6]

[0057] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is displayed, ethanol 74g, average composition formula being  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (10), polyoxyalkylene 18.5g which is displayed, dimethyl polysiloxane 29.6g where viscosity in 25 °C is 6 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

#### [0058] Next, fully kneading under shear stress after dispersing

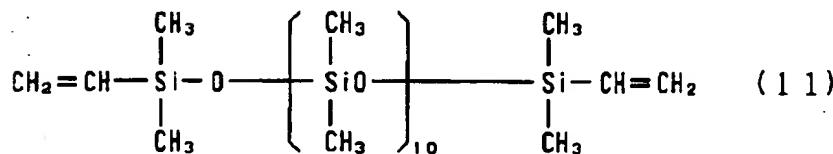
リス（トリメチルシリキシ）シラン 200 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤させたシリコーン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が 25,500 cP の均一なペースト状組成物であった。

## 【参考例 8】

参考例 1 の（イ）で得た平均組成式（4）で表されるハイドロジェンポリシリコン 100 g、  
72 g、平均組成式（11）

【参考例 8】

【化7】



【0061】で表わされるジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたジメチルポリシリコン 28.9 g、25°C における粘度が 30 cS であるジメチルポリシリコン 14.3 g 及び塩化白金酸 3 重量% のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、参考例 5 と同様に処理して重合体を作った。

【0062】ついでこの重合体 22.2 重量部と 25°C における粘度が 6 cS であるジメチルポリシリコン 77.8 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練してシリコーン組成物を作った。このものは滑らかな感触を有する粘度が 48,000 cP の均一なペースト状組成物であった。

## 【参考例 9】

反応器中に、参考例 2 で使用した平均組成式（6）のオルガノハイドロジェンポリシリコン 100 g、エタノール 103 g、参考例 2 で使用した平均組成式（7）のポリオキシアルキレン 23.6 g、1,3-ブチレングリコール 82.4 g 及び塩化白金酸 3 重量% のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70~80°C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去したところ、シリコーン重合体が得られた。

【0064】ついで、このシリコーン重合体 100 重量部と 25°C における粘度が 50 cS であるジメチルポリシリコン 100 重量部を分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコーン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有し、粘度が 65,000 cP で

mixing this polymer 100 parts by weight and phenyl tris (trimethyl siloxy) silane 200 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition which the swelling is done. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 25,500 cP.

## [0059] Reference Example 8

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g, ethanol 72g and average composition formula (11) which are displayed with average composition formula (4) which is acquired with (jp1) of Reference Example 1,

[0060]

[Chemical Formula 7]

【0061】So with dimethyl vinyl silyl group which is displayed end capped chain dimethyl polysiloxane 28.9g, dimethyl polysiloxane 14.3g where viscosity in 25 °C is 30 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

【0062】Next this polymer 22.2 parts by weight and fully kneading under shear stress dimethyl polysiloxane 77.8 parts by weight where the viscosity in 25 °C is 6 cs after dispersing mixing with the triple roll mill, it made silicone composition. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 48,000 cP.

## [0063] Reference Example 9

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g of average composition formula (6) which is used with Reference Example 2, ethanol 103g, polyoxyalkylene 23.6g of average composition formula (7) which is used with Reference Example 2, 1,3-butylene glycol 82.4g, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, when solvent is removed under the vacuum, silicone polymer acquired.

【0064】Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing the dimethyl polysiloxane 100 parts by weight where viscosity in 25 °C in this silicone polymer 100 parts by weight is 50 cs, with the triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. this has smooth feel, it was a uniform

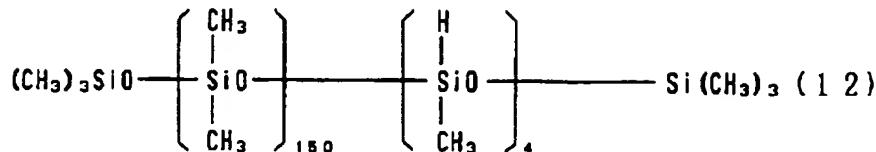
ある均一なペースト状組成物であった。

[0065] 参考例 10

反応器中に、平均組成式 (12)

[0066]

[化8]



[0067] で表わされるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 160 g、平均組成式が  $CH_2=CHCH_2O(C_2H_4O)_{30}-(C_3H_6O)_{10}-CH_2CH=CH_2$  (13) で表わされるポリオキシアルキレン 34.7 g、エチレングリコール 20 g、25°Cにおける粘度が 10 cS であるジメチルポリシロキサン 13.7 g と塩化白金酸 3 重量% のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、参考例 5 と同様に処理して重合体を作った。

[0068] つぎに、この重合体 100 重量部とデカメチルシクロペンタシロキサン 300 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤させてシリコーン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が 52,000 cP の均一なペースト状組成物であった。

[0069] 実施例 1～5 及び比較例 1 (油中水型クリーム)

表 1 に示す組成の油中水型クリームを以下に示す方法により製造した。

[0070] (製造方法) 下記工程 A、B 及び C による。

A: (1)～(3) を混合する。

B: (4)～(12) を加熱し、均一に混合する。

C: A に B を攪拌しながら添加し、冷却する。

[0071] 得られた油中水型クリームについて、経時安定性 (5°C、室温及び 40°C、1 月後) を下記基準により評価した。結果を併せて表 1 に示す。

[0072] (経時安定性評価基準)

paste composition where viscosity is the 65,000 cP.

[0065] Reference Example 10

In reactor, average composition formula (12)

[0066]

[Chemical Formula 8]

[0067] So organo hydrogen polysiloxane 100g and ethanol 160g which are displayed, average composition formula being  $CH_2=CHCH_2O(C_2H_4O)_{30}-(C_3H_6O)_{10}-CH_2CH=CH_2$  (13), polyoxyalkylene 34.7g which is displayed, ethyleneglycol 20g, dimethyl polysiloxane 13.7g where viscosity in 25 °C is 10 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0068] Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing thispolymer 100 parts by weight and decamethylcyclopentasiloxane 300 parts by weight, with triple roll mill , swelling doing, it produced thesilicone composition. As for this viscosity which possesses smooth feel was theuniform paste composition of 52,000 cP.

[0069] Working Example 1 to 5 and Comparative Example 1 (water-in-oil type cream)

It produced with method which shows water-in-oil type cream of composition which is shown in Table 1 below.

[0070] (Manufacturing method) It depends on below-mentioned step A, B and C.

A: (1) To (3) is mixed.

B: (4) It heats to (12), mixes to uniform

C: While agitating B to A, it adds, cools.

[0071] Concerning water-in-oil type cream which it acquires, stability over time (Rear of 5 °C, room temperature and 40 °C and January) was appraised with below-mentioned reference . result is shown together in Table 1.

[0072] ( stability over time evaluation standard )

◎：変化なく良好。

○：少しゲル化が認められる。

△：少し排液が認められる。

×：排液又は分離が認められる。

【0073】（使用感評価基準）また、使用感（さっぱり感、しっとり感及びのびのよさ）については女子パネル30名による評価を行い、下記基準により判定した。結果を併せて表1に示す。

#### 【0074】（評価点）

3点：非常に良い。

2点：良い～悪い。

1点：悪い。

#### 【0075】（判定）

◎：平均点2.5点以上。

○：平均点2.0点以上2.5点未満。

△：平均点1.5点以上2.0点未満。

×：平均点1.5点未満。

#### 【0076】

.dbl circ. : Without change good.

.circ. : A little, it can recognize gelation.

: A little, it can recognize waste liquid.

X : It can recognize waste liquid or separation.

[0073] It did appraisal with female panel 30 person, ( feel in use evaluation standard ) and, concerning feel in use (Good quality of clean feel , soft, moist feel and extension) it decided with below-mentioned reference . result is shown together in Table 1.

#### [0074] ( ranking )

3 points : It is good very.

2 points : Good to it is bad.

1 point : It is bad.

#### [0075] (Decision)

.dbl circ. : Above average point 2.5 points.

.circ. : average point 2.0 points or more, under 2.5 points.

: average point 1.5 points or more, under 2.0 points.

X : Under average point 1.5 points.

#### [0076]

【表1】

[Table 1]

組成品	被験品	実施例					比較例
		1	2	3	4	5	
(1) 得られた状シリコーン組成物(参考例4で)	15	15	15	15	15	15	15
(2) ジメチルポリシロキサン(6cS)	5	5	5	5	5	5	5
(3) トリオクタン酸グリセリル	10	10	10	10	10	10	10
(4) グリセリン	2	2	2	2	2	2	2
(5) 1,3-ブチレンジコール	10	10	10	10	10	10	10
(6) ポリエチレンジコール500	10	-	-	-	-	-	-
(7) ポリエチレンジコール15,000	-	5	-	-	-	-	-
(8) ポリビニルアルコール	-	-	1	-	-	-	-
(9) ポリアクリル酸ナトリウム	-	-	-	0.5	-	0.4	-
(10) カルボキシビニルポリマー	-	-	-	-	-	0.1	-
(11) 水酸化ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-
(12) 防腐剤	-	-	-	-	-	-	-
(13) 精製水	5℃	○	○	○	○	○	○
評価結果		経時安定性	室温	40℃	さっぱり感	しつとり感	のびのよさ
使 用 感		○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○

【0077】表1に示す結果より明らかのように、本発明品(実施例1～5)は、経時安定性に非常に優れ、しかも使用感においてもペースト状シリコーン組成物配合により向上した使用感を損なうことのないものであった。

#### 【0078】実施例6(クリーム状ファンデーション)

下記に組成を示すクリーム状ファンデーションを以下に示す

[0077] As been clear from result which is shown in Table 1, further more regarding feel in use it was something which does not have times when feel in use where article of this invention (Working Example 1 to 5) is superior very in stability over time, improves with paste silicone composition combination is impaired.

#### [0078] Working Example 6(cream foundation)

It produced with method which shows cream foundation which s

方法により製造した。

【0079】(製造方法) 下記工程A、B及びCによる。

A: (1)～(4)に(5)を添加し均一に分散する。

B: (6)～(7)及び(9)を加熱溶解する。

C: AにBを攪拌しながら混合し、(8)を加えて冷却する。

【0080】

【表2】

組成 (重量%)	Composition	(wt%)
(1) ペースト状シリコーン組成物 (参考例5で得られたもの) 12	(1) Paste silicone composition (Those which are acquired with Reference Example 5. ) 12	
(2) ジメチルポリシロキサン(6cS) 5	(2) Dimethyl polysiloxane (6 cs)	5
(3) デカメチルシクロペンタシロキサン 5	(3) Decamethylcyclopentasiloxane	5
(4) トリオクタン酸グリセリル 10	(4) Glycerine trioctanoate	10
(5) シリコーン処理粉体* 20	(5) Silicone-treated powder *	20
(6) ポリエチレン glycol 400 10	(6) Polyethylene glycol 400	10
(7) 防腐剤 適量	(7) Antiseptic	suitable amount
(8) 香料 適量	(8) Fragrance	suitable amount
(9) 精製水 残量	(9) Purified water	remaining amo unt
* 下記組成(イ)～(ト)からなる。		It consists of * below-mentioned composition (jp1) to (jp 7).
量%)	(重 (wt%)	
(イ) 酸化チタン 40	(jp1) titanium dioxide	40
(ロ) マイカ 29	(jp2) mica	29

(ハ) タルク	20	(jp3) talc	20
(ニ) ベンガラ	2	(jp4) ferric oxide	2
(ホ) 黄酸化鉄	6	(jp5) yellow iron oxide	6
(ヘ) 黒酸化鉄	2	(jp6) black iron oxide	2
(ト) メチルハイドロジエンポリシロキサン	1	(jp7) methyl hydrogen polysiloxane	1

## 【0081】実施例7（ハンドクリーム）

下記に組成を示すハンドクリームを以下に示す方法により製造した。

## 【0082】（製造方法）下記工程A、B及びCによる。

A: (1)～(3)を混合する。

B: (4)～(8)及び(10)を加熱溶解する。

C: AにBを攪拌しながら混合し、(9)を加えて冷却する。

## 【0083】

## 【表3】

組成  
(重量%)

## (1) ペースト状シリコーン組成物

(参考例9で得られたもの)  
10

(2) メチルフェニルポリシロキサン  
5(3) デカメチルシクロペンタシロキサン  
5(4) グリセリン  
20(5) 1, 3-ブチレングリコール  
10(6) カルボキシビニルポリマー  
0.2

It produced with method which shows handcream which shows composition description below below.

[0082] (Manufacturing method) It depends on below-mentioned step A, B and C.

A: (1) To (3) is mixed.

B: (4) to (8) and (10) thermal decomposition are done.

C: While agitating B to A, it mixes, it cools including the (9).

## [0083]

## [Table 3]

Composition (wt%)

## (1) Paste silicone composition

(Those which are acquired with Reference Example 9.)  
10

## (2) Methylphenyl polysiloxane 5

## (3) Decamethylcyclopentasiloxane 5

## (4) Glycerin 20

## (5) 1,3-butyleneglycol 10

## (6) Carboxyvinyl polymer 0.2

(7) 水酸化ナトリウム  
0.05

8) 防腐剤  
適量

母  
量

大  
量

【実施例 8 (クリーム状ホホ紅)】

下記に組成を示すクリーム状ホホ紅を以下に示す方法により製造した。

【0085】(製造方法) 下記工程A、B及びCによる。

A: (1)～(3)を混合し、(4)～(8)を均一に混合後添加し、均一分散する。

B: (9)～(12)及び(14)を加熱溶解する。

C: AにBを攪拌しながら混合し、(13)を加えて冷却する。

【0086】

【表4】

組成  
(重量%)

(1) ベースト状シリコーン組成物

(参考例6で得られたもの)  
12

(2) トリオクタン酸グリセリル  
5

(3) ジメチルポリシロキサン(6cS)  
3

(4) 酸化チタン  
3

(5) タルク  
1

(6) 霧母チタン  
3

(7) 赤色226号

(7) Sodium hydroxide  
0.05

(8) Antiseptic  
suitable amount

(9) Fragrance  
suitable amount

(10) Purified water  
remaining amo  
unt

【0084】Working Example 8(cream rouge)

It produced with method which shows cream rouge which shows compositionon description below below.

【0085】(Manufacturing method) It depends on below-mentioned step A, B and C.

A: It mixes (1) to (3), mixed postaddition does (4) to (8) in uniform, the uniform dispersion does.

B: (9) To (12) and (14) thermal decomposition are done.

C: While agitating B to A, it mixes, it cools including the (13).

【0086】

【Table 4】

Composition (wt%)

(1) Paste silicone composition

(Those which are acquired with Reference Example 6.)  
12

(2) Glycerine trioctanoate 5

(3) Dimethyl polysiloxane (6 cs) 3

(4) Titanium dioxide 3

(5) Talc 1

(6) Mica titanium 3

(7) Red color 226 number 0.2

0. 2

(8) 黄酸化鉄 0. 8	(8) Yellow iron oxide	0.8
(9) グリセリン 5	(9) Glycerin	5
(10) 1, 3-ブチレングリコール 10	(10) 1,3 -butylene glycol	10
(11) ポリエチレングリコール 20, 000 5	(11) Polyethylene glycol 20,000	5
(12) 防腐剤 適量	(12) Antiseptic	suitable amount
(13) 香料 適量	(13) Fragrance	suitable amount
(14) 精製水 残量	(14) Purified water	remaining amo unt

【0087】以上の実施例6～8で得られた本発明の油中水型化粧料は、のびのよさ、しっとり感といった使用感を損なうことなく経時安定性が顕著に向上したものであった。

[0087] Water-in-oil type cosmetic of this invention which is acquired with Working Example 6 to 8 above, good quality of extension, without impairing feel in use such as the soft, moist feel, was something where stability over time improves remarkably.